

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000456

International filing date: 17 January 2005 (17.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-017542
Filing date: 26 January 2004 (26.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 6 日
Date of Application:

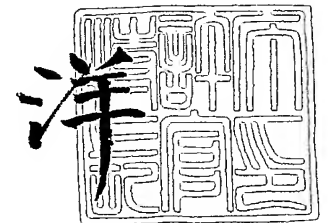
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 7 5 4 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 7 5 4 2]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 WP04575
【提出日】 平成16年 1月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B01D 53/22
C01B 3/24
C01B 3/50

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 高橋 章

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
【氏名】 森 伸彦

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度、経済産業省、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「革新的温暖化対策技術プログラム高効率高温水素分離膜の開発プロジェクト」委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備えた選択透過膜型反応器であって、

前記触媒及び前記選択透過膜を配設するための担体を更に備え、その担体は、多孔体からなる隔壁によって区画・形成された、2以上のガス流路（セル）を有する筒状体であり、前記担体の前記2以上のセルのうち、一部のセルには前記触媒が、残部のセルには前記選択透過膜が各々個別的に配設され、前記触媒が配設されたセル（反応セル）と、前記選択透過膜が配設されたセル（回収セル）とが相互に隣接するように配置された選択透過膜型反応器。

【請求項 2】

前記担体は、厚さ $10\mu\text{m} \sim 3\text{cm}$ の前記隔壁によって区画・形成された、前記2以上のセルを有するものである請求項1に記載の選択透過膜型反応器。

【請求項 3】

前記触媒がビーズ状ないしはペレット状の触媒であるとともに、そのビーズ状ないしはペレット状の触媒が、前記担体の前記セルの内部にパッキング（Packed Bed）状に充填されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである請求項1又は2に記載の選択透過膜型反応器。

【請求項 4】

前記触媒が薄膜状の触媒であるとともに、その薄膜状の触媒が、前記担体の前記セルを区画・形成する前記隔壁の表面を被覆するように成膜されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである請求項1又は2に記載の選択透過膜型反応器。

【請求項 5】

前記担体は、その中心軸を含むように配置された一つの中心セルと、前記中心セルの外周側に、前記中心セルと相互に隣接するように配置された2以上の外周セルとを有し、前記中心セルと前記外周セルのいずれか一方に前記触媒が配設され、他方に前記選択透過膜が配設されたものである請求項1～4のいずれか一項に記載の選択透過膜型反応器。

【請求項 6】

前記担体は、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である請求項1～5のいずれか一項に記載の選択透過膜型反応器。

【請求項 7】

請求項6に記載の選択透過膜型反応器を複数基有し、その複数基の前記選択透過膜型反応器が集積され、一体化された反応器複合体を構成している選択透過膜型反応器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 選択透過膜型反応器

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備え、反応生成物の分離・回収や反応の選択性向上等、様々な用途に用いることができる選択透過膜型反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

選択透過膜型反応器（しばしば「メンブレンリアクタ（Membrane Reactor）」と称される。例えば、特許文献1参照）は、化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備え、触媒作用と選択的透過能とを併有する新しい概念の反応器である。例えば、エクストラクター（Extractor）と呼ばれるタイプの選択透過膜型反応器は、触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行う反応器であり、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収等に用いられている。このような反応器は、特に近年、燃料電池等の分野において、クリーンなエネルギー源として水素が注目されていることとも相俟って、利用の拡大が期待されている。

【0003】

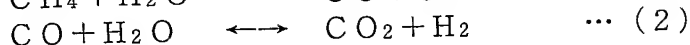
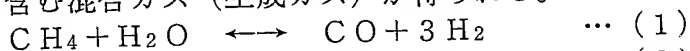
従来、選択透過膜型反応器としては、図1に示すような、筒状の反応管2と、その内部に配置された、多孔体からなる有底筒状の分離管4とを有する二重管構造を呈し、反応管2と分離管4との間隙部に化学反応を促進させるための触媒6が、分離管4の外表面に特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜8が配設された構造の選択透過膜型反応器10が広く用いられている。

【0004】

選択透過膜型反応器10は、その用途（反応の種類）により触媒及び選択透過膜の構成が異なるが、例えば、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収に用いるエクストラクター型反応器の場合であれば、触媒6として炭化水素の改質反応を促進するニッケル（Ni）系又はルテニウム（Ru）系の改質触媒が、選択透過膜8として水素に対する選択的透過能を有するパラジウム-銀（Pd-Ag）合金、シリカ（SiO₂）系又はジルコニア（ZrO₂）系セラミック多孔体からなる水素透過膜が配設されたもの等が用いられる。

【0005】

選択透過膜型反応器10によれば、300～1000℃程度的高温条件下で、反応管2のガス導入口2aから炭化水素（ここではメタンの例で説明する）、及び水蒸気等の原料ガスG₁を導入すると、これらの原料ガスG₁が触媒6に接触し、下記式（1）に示す改質反応、及び下記式（2）に示すシフト反応が促進されることによって、炭化水素（メタン）が水素、一酸化炭素、又は二酸化炭素等の反応生成物に分解され、これらの反応生成物を含む混合ガス（生成ガス）が得られる。



【0006】

この生成ガスのうち水素は選択透過膜8を透過し、多孔体からなる分離管4内部に浸入するため、分離管4の端部開口4aから透過ガスG₂として分離・回収される。一方、その他の成分（反応生成物である一酸化炭素や二酸化炭素の他、未反応の原料ガス等）については選択的透過膜8を透過することができないため、反応管2の内部をそのまま通過してガス回収口2bから非透過ガスG₃として回収される。このような機構により、透過ガスG₂と非透過ガスG₃とを分離して別個に回収することができ、改質反応の反応生成物のうち目的成分（ここでは水素）のみを選択的に分離・回収することが可能となる。

【0007】

このような選択透過膜型反応器は、触媒による反応促進と選択透過膜による特定成分の選択的透過を一つの反応器内において一連の操作で行うことができるために装置構成がコンパクトであり、設置スペースが小さくて済むというメリットを有する他、反応生成物の一部が選択透過膜を透過して反応系から除去されるため、化学反応の平衡が生成側に移動し、より低温での反応が可能となるという特徴がある。この特徴により、反応時に外部から供給すべきエネルギーの消費量が少なくて済むのは勿論のこと、反応器の劣化・腐食も抑制されるため、反応器の構成材料として高価な耐熱・耐食材料を用いる必要がなく、装置コストの低減が可能となるという効果を期待できる。

【特許文献1】特開平6-40703号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところが、図1に示すような構造の選択透過膜型反応器10は、触媒による反応促進、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を行うことは可能であるものの、その効率の面で課題があり、なお改善の余地を残すものであった。例えば、エクストラクター型反応器の場合には、目的成分の生成、及び分離・回収を行うことは可能であるものの、その生成、及び分離・回収の効率は必ずしも高いものではなかった。従って、反応促進及び選択的透過の効率を向上させるためには、選択透過膜の膜面積を大きくとる必要が生じたり、或いは、高温での反応を余儀なくされてしまい、装置構成がコンパクトであり、より低温での反応が可能となるという選択透過膜型反応器の有する特徴が減殺され、その効果を十分に発揮できない場合があった。

【0009】

このように、現在のところ、触媒による反応促進、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を、十分に満足し得る高い効率で実現することが可能な選択透過膜型反応器は未だ開示されておらず、そのような反応器を創出することが産業界から切望されている。本発明は、上述のような従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能であるという、従来の反応器と比較して有利な効果を奏する選択透過膜型反応器を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、従来の反応器において採用されていた、触媒と選択透過膜とを同一空間に配設するという構造が、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率を低下せしめる原因であることを見出した。そして、多孔体からなる隔壁によって区画・形成された、2以上のガス流路（セル）を有する担体を用い、その一部のセルには触媒を、残部のセルには選択透過膜を各々個別的に配設し、触媒が配設されたセル（反応セル）と、選択透過膜が配設されたセル（回収セル）とを相互に隣接するように配置するという新規な構造によって、上記課題を解決し得ることに想到して、本発明を完成させた。即ち、本発明によれば、以下の選択透過膜型反応器が提供される。

【0011】

[1] 化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備えた選択透過膜型反応器であって、前記触媒及び前記選択透過膜を配設するための担体を更に備え、その担体は、多孔体からなる隔壁によって区画・形成された、2以上のガス流路（セル）を有する筒状体であり、前記担体の前記2以上のセルのうち、一部のセルには前記触媒が、残部のセルには前記選択透過膜が各々個別的に配設され、前記触媒が配設されたセル（反応セル）と、前記選択透過膜が配設されたセル（回収セル）とが相互に隣接するように配置された選択透過膜型反応器。

【0012】

[2] 前記担体は、厚さ10 μ m～3cmの前記隔壁によって区画・形成された、前記2

以上のセルを有するものである上記 [1] に記載の選択透過膜型反応器。

【0013】

[3] 前記触媒がビーズ状ないしはペレット状の触媒であるとともに、そのビーズ状ないしはペレット状の触媒が、前記担体の前記セルの内部にパッキングベッド (Packed Bed) 状に充填されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである上記 [1] 又は [2] に記載の選択透過膜型反応器。

【0014】

[4] 前記触媒が薄膜状の触媒であるとともに、その薄膜状の触媒が、前記担体の前記セルを区画・形成する前記隔壁の表面を被覆するように成膜されることによって、前記触媒が前記担体に配設されたものである上記 [1] 又は [2] に記載の選択透過膜型反応器。

【0015】

[5] 前記担体は、その中心軸を含むように配置された一つの中心セルと、前記中心セルの外周側に、前記中心セルと相互に隣接するように配置された 2 以上の外周セルとを有し、前記中心セルと前記外周セルのいずれか一方に前記触媒が配設され、他方に前記選択透過膜が配設されたものである上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の選択透過膜型反応器。

【0016】

[6] 前記担体は、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の選択透過膜型反応器。

【0017】

[7] 上記 [6] に記載の選択透過膜型反応器を複数基有し、その複数基の前記選択透過膜型反応器が集積され、一体化された反応器複合体を構成している選択透過膜型反応器。

【発明の効果】

【0018】

本発明の選択透過膜型反応器は、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能であるという、従来の反応器と比較して有利な効果を奏するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者等は、本発明の選択透過膜型反応器を開発するに際し、まず、従来の選択透過膜型反応器において触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率が低下してしまう原因について検討した。その結果、従来の選択透過膜型反応器においては、例えば、図 1 に示す選択透過膜型反応器 10 のように、触媒 6 と選択透過膜 8 を反応管 2 と分離管 4 との間隙部という同一空間に配設する構造を採っており、この構造に起因して触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率が低下するという事実が判明した。

【0020】

より具体的に説明すると、選択透過膜型反応器にあつては、触媒の装填時や実使用の環境下において、触媒の摩耗等により触媒粉末が発生する場合があるが、図 1 に示す選択透過膜型反応器 10 のように、触媒 6 と選択透過膜 8 とを同一空間に配設する構造とすると、触媒粉末が選択透過膜 8 に付着して膜表面を閉塞したり、或いは触媒粉末が選択透過膜の構成成分と反応してしまう現象を回避することが困難であった。このような現象が、選択透過膜 8 の劣化や選択透過膜型反応器としての機能低下を招来し、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過の効率を低下せしめる原因となっていたのである。

【0021】

そこで、本発明においては、図 2 (a) 及び図 2 (b) に示す選択透過膜型反応器 20 のように、多孔体からなる隔壁 24 によって区画・形成された、2 以上のガス流路 (セル 26) を有する担体 22 を用い、その一部のセル 26 には触媒 6 を、残部のセル 22 には選択透過膜 8 を各々個別的に配設し、触媒 6 が配設されたセル (反応セル 40, 42) と

、選択透過膜 8 が配設されたセル（回収セル 38）とを相互に隣接するように配置する構造とした。このような構造により、触媒 6 の摩耗等により触媒粉末が発生した場合でも、触媒粉末が選択透過膜 8 に付着して膜表面を閉塞したり、或いは触媒粉末が選択透過膜の構成成分と反応してしまう現象を回避し得るため、選択透過膜 8 の劣化や選択透過膜型反応器としての機能低下を有効に防止することができ、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能となる。

【0022】

本発明の選択透過膜型反応器を説明するに先立って、一般的な選択膜型反応器について概説する。一般に、選択膜型反応器とは、化学反応を促進させるための触媒と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜とを備え、触媒作用と選択的透過能とを併有する反応器である。このような反応器は、その機能ないし用途から、以下の 3 タイプに分類することができる。

【0023】

(i) エクストラクター型反応器：触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行う反応器である。例えば、選択透過膜として水素透過膜を備えたエクストラクター型反応器は、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収等に用いられている。

【0024】

(ii) ディストリビューター (Distributor) 型反応器：触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた特定成分の濃度調整による副反応の抑制とを同時に行う反応器である。例えば、選択透過膜として酸素透過膜を備えたディストリビューター型反応器は、炭化水素の酸化反応等に用いられている。酸化反応においては、ガスの組成比が爆発範囲外となるように制御する、部分酸化の選択性を向上させるべく、酸素分圧を低下させる等の観点から、酸素濃度が低い条件での反応が望ましいとされている。従って、酸素透過膜により、反応場から酸素を除去しつつ、酸化反応を行う方法が採られる場合がある。

【0025】

(iii) コンタクター (Contactor) 型反応器：選択透過膜自体を触媒として用い、化学反応を行う反応器である。コンタクター型反応器は、例えば、反応に有効な活性種を反応場に供給したり、或いは、化学反応を逐次反応系とし反応物の反応場への拡散を制御することによって、反応の選択性を向上させるために用いられている。

【0026】

上記 3 タイプの選択膜型反応器は、触媒及び選択透過膜の種類、或いは、その使用方法（反応ガスや精製ガスの流通法等）は異なるものの、本質的な構成は同様である。従って、本発明の選択膜型反応器の構成は、いずれのタイプの選択膜型反応器にも適用することができる。

【0027】

以下、本発明の選択透過膜型反応器を実施するための最良の形態について、エクストラクター型反応器の例により、図面を参照しながら具体的に説明する。但し、本発明の選択透過膜型反応器は以下の実施形態（エクストラクター型反応器）に限定されるものではなく、ディストリビューター型反応器やコンタクター型反応器についても同様の形態が適用できることはいうまでもない。

【0028】

本発明の選択透過膜型反応器は、図 2 (a) 及び図 2 (b) に示す選択透過膜型反応器 20 のように、その必須構成要素として、触媒 6 及び選択透過膜 8 に加えて、これらを配設するための担体 22 を備えるものであり、特に、その担体 22 の構造に特徴を有するものである。以下、各構成要素ごとに説明する。

【0029】

(1) 担体

本発明にいう「担体」とは、図 2 (a) 及び図 2 (b) に示す選択透過膜型反応器 20 を構成する担体 22 のように、触媒 6 及び選択透過膜 8 を配設するための支持体となる部

材であり、多孔体からなる隔壁 24 によって区画・形成された、2 以上のガス流路（セル 26）を有する筒状体である。このような構造の担体 22 を用いることによって、触媒 6 と選択透過膜 8 とを各々個別のセル 26 に配設することが可能となる。従って、従来の選択透過膜型反応器のような、触媒と選択透過膜とが同一空間に配設された構造に起因する不具合、具体的には、触媒粉末が選択透過膜に付着して膜表面を閉塞したり、或いは触媒粉末が選択透過膜の構成成分と反応してしまう現象を有効に防止することができる。なお、本発明においては、触媒が配設されたセルを「反応セル」、選択透過膜が配設されたセルを「回収セル」と称することにする。

【0030】

担体 22 の 2 以上のセル 26 を区画・形成している隔壁 24 は多孔体からなるものである。隔壁 24 をガス透過性を有する多孔体によって構成することにより、触媒 6 により促進された化学反応の反応生成物が触媒 6 が配設された反応セル 40、42 から、選択透過膜 8 が配設された回収セル 38 まで到達することが可能となる。従って、触媒 6 と選択透過膜 8 とが別個のセル 26 に配設されていても、触媒 6 を用いた化学反応と、選択透過膜 8 を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行うことができる。

【0031】

隔壁 24 の厚さについては特に制限はないが、触媒 6 と選択透過膜 8 とを至近に配置するという観点から、可能な限り薄く構成されたものが好ましい。一般に、選択透過膜型反応器においては、生成ガスが選択透過膜に到達するまでの移動距離が長く、物理的な障害が多いと、選択透過膜において有効な分離を行うことが困難となり、目的成分の生成、及び分離・回収の効率を低下せしめる原因となることによる。

【0032】

具体的には、隔壁 24 の厚さが 0.01～30 mm の範囲にあるものが好ましく、0.05～15 mm の範囲にあるものが更に好ましく、0.1～5 mm の範囲にあるものが特に好ましい。隔壁 24 の厚さが上記範囲未満の場合には、機械的強度が低いために隔壁が破損するおそれがある点において好ましくなく、上記範囲を超える場合には、ガスが隔壁を透過する際の圧損が大きく、ガスが透過し難くなるために、選択膜透過型反応器としての機能が低下してしまう場合がある点において好ましくない。

【0033】

隔壁 24 については、機械的強度を維持しつつ、ガスが選択透過膜 8 に到達するまでの物理的な障害を減少させるという観点から、隔壁 24 を構成する多孔体の気孔率及び平均細孔径を適切に制御することが望ましい。気孔率については、20～60% の範囲にあるものが好ましく、30～50% の範囲にあるものが更に好ましい。

【0034】

隔壁 24 のうち、選択透過膜 8 を配設する隔壁を平均細孔径の異なる多孔体の複層体として構成することも好ましい形態の一つである。このような形態は、機械的強度を維持しつつ、ガスが透過する際の圧損を低下させることが可能である点において好ましい。例えば、平均細孔径が比較的大きい基材に、徐々に平均細孔径が小さくなるように、膜状の多孔体を 2～5 層程度形成することが行われる。この場合、最上層（選択透過膜と接する層）を表面層、表面層と基材との間の層を中間層と称する。

【0035】

表面層の平均細孔径は、膜欠陥の発生を防止するべく、0.001～10 μm の範囲とすることが好ましく、0.01～1 μm の範囲とすることが更に好ましい。中間層、及び基材の平均細孔径は、機械的強度を維持する観点から、1～100 μm の範囲とすることが好ましい。

【0036】

気孔率又は平均細孔径が上記範囲未満である場合には、生成ガスが選択透過膜 8 に到達するまでの物理的な障害が増大し、選択透過膜 8 において有効な分離を行うことが困難となるおそれがある点において好ましくなく、気孔率又は平均細孔径が上記範囲を超えると、隔壁 24 として必要な機械的強度が得られない場合がある点において好ましくない。

【0037】

後述するように、隔壁24を構成する多孔体としては、焼結金属やセラミック焼結体が好適に用いられるため、気孔率や平均細孔径は以下のように制御すればよい。

【0038】

気孔率については、焼結金属やセラミック焼結体を作製する際の原料の調合組成や焼成温度により制御することができる。例えば、原料中のセラミック等の比率を減らし、ガラス成分を増やすことで、或いは焼成温度を高くすることで多孔体の気孔率を小さくすることができる。一方、グラファイト、澱粉等の造孔材を原料に添加することによって、或いは焼成温度を低くすることによって、多孔体の気孔率を大きくすることができる。

【0039】

平均細孔径については、その原料である骨材粒子の平均粒子径等により制御することができる。例えば、原料として平均粒子径の小さい骨材粒子を用いることで多孔体の平均細孔径を小さくすることができる。一方、原料として平均粒子径の大きい骨材粒子を用いることによって、多孔体の平均細孔径を大きくすることもできる。

【0040】

なお、本明細書において「気孔率」というときは、当然に触媒6や選択透過膜8を配設する前の状態における多孔体の気孔率であり、アルキメデス法により測定した値を意味するものとする。また、本明細書において「平均細孔径」というときは、下記式(1)を原理式とする水銀圧入法により測定された細孔径であって、多孔体に圧入された水銀の累積容量が、多孔体の全細孔容積の50%となった際の圧力Pから算出された細孔径d(しばしば「50%細孔径(d_{50})」と称される)を意味するものとする。

$$d = -\gamma \times \cos \theta / P \quad \cdots (1)$$

(但し、d:細孔径、 γ :液体-空気界面の表面張力、 θ :接触角、P:圧力)

【0041】

隔壁24の材質については特に制限はない。但し、押出成形法を利用して隔壁24を含む担体22全体を一体的に成形することが可能であり、担体22を比較的簡便に製造できる点において、焼結金属やセラミック焼結体が好適に用いられる。特に、耐熱性や耐触性に優れる点において、ステンレス鋼(SUS:Steel Use Stainless)や耐熱合金(インコネル(INCONEL:登録商標)、又はインコロイ(INCOLOY:登録商標)等)からなる焼結金属、或いはアルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、コージェライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)、炭化珪素(SiC)、金属珪素結合炭化珪素(Si-SiC)、ジルコニア(ZrO_2)、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、又は窒化珪素(Si_3N_4)等からなるセラミック焼結体が好適に用いられる。

【0042】

担体22の構造としては、触媒6と選択透過膜8とを各々個別のセル26に配設するため、2以上のセル26を有する筒状体であることが必要であるが、この条件を満たす限りにおいて、他の部分については特に限定されるものではない。全体的な形状としては、例えば、図3(a)及び図3(b)に示す選択透過膜型反応器50を構成する担体52のように、その端面が円形の筒状体(円筒体)であってもよい。

【0043】

但し、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20を構成する担体22のように、その端面が正方形の筒状体(直方体)であるもの、或いは、長方形、又は正六角形の筒状体(直方体、正六角柱)であるものは、複数の反応器をモジュール化して使用する場合に好ましい形態である。このような形態は、図4に示すように、担体22、ひいては選択膜型反応器20を集積・一体化することが容易であり、複数の選択膜型反応器20をコンパクトに配置することが可能であるという利点を有する。即ち、本発明の選択膜型反応器としては、担体22が、その端面が正方形、長方形、又は正六角形の筒状体である場合には、選択透過膜型反応器20を複数基有し、その複数基の選択透過膜型反応器20が集積され、一体化された反応器複合体60を構成しているものも好ましい。

【0044】

また、本発明においては、触媒と選択透過膜とを至近に配置するという観点から、触媒が配設されたセル（反応セル）と、選択透過膜が配設されたセル（回収セル）とを相互に隣接するように配置する必要がある。

【 0 0 4 5 】

【0045】
 上記のような配置を可能とする担体の構造は種々考えられるが、例えば、図2（a）及び図2（b）に示すように、その中心軸を含むように配置された一つの中心セル28と、中心セル28の外周側に、中心セル28と相互に隣接するように配置された2以上の外周セル30、32とを有する構造等を好適に用いることができる。

【 0 0 4 6 】

【0046】
 このような構造であれば、中心セル28と外周セル30、32のいずれか一方に触媒6を配設し、他方に選択透過膜8を配設することによって、反応セルと回収セルとを相互に隣接するように配置することが可能となる。特に、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20のように、外周セル32に触媒6を配設し(反応セル40、42)、中心セル28に選択透過膜8を配設することによって(回収セル38)、反応セル40、42と回収セル38とを相互に隣接するように配置した構造が、外周セル32に配設された触媒6に効率的に熱供給を行うことができる点において好ましい。このような構造は、触媒6が配設された反応セル40、42に熱供給を行うことが不可欠な吸熱反応を行う場合に特に好適に用いることができる。

【 0 0 4 7 】

(2) 触媒

(2) 触媒
本発明にいう「触媒」とは、化学反応を促進させるための成分であり、目的とする反応により当然にその種類は異なる。例えば、水蒸気、二酸化炭素を用いた、炭化水素の改質による水素の生成反応であれば、ニッケル系触媒の他、白金(Pt)系、ルテニウム系、ロジウム(Rh)系等の貴金属系触媒等を好適に用いることができる。炭化水素の部分酸化反応には白金等の貴金属系触媒が、一酸化炭素(CO)のシフト反応の場合には銅-亜鉛(Cu-Zn)系や鉄-クロム(Fe-Cr)系の触媒を好適に用いることができる。

【 0 0 4 8 】

触媒の形状については特に限定されないが、図2（a）及び図2（b）に示す触媒6のようなペレット状の他、ビーズ状のものが、市販の触媒を利用可能であるという点において好適に用いられる。また、予め触媒担体に担持された状態の触媒を用いてもよい。例えば、比表面積が大きい耐熱性無機酸化物（例えば、アルミナ、チタニア、又はジルコニア等）からなる触媒担体に高分散状態で触媒を担持させたものを用いることも好ましい態様の一つである。このような態様は、触媒活性成分を高分散状態で配置することができる点において好ましい。

【 0 0 4 9 】

【0049】
触媒6の配設の形態については特に限定されるものではなく、例えば、図2（a）及び図2（b）に示すように、従来の選択透過膜型反応器と同様に、触媒6としてペレット状（ないしはビーズ状）の触媒を用い、その触媒6を、担体22のセル26の内部にバックドベッド（Packed Bed）状に充填することによって、触媒6を担体22に配設する形態が挙げられる。なお、本発明にいう「ビーズ状ないしはペレット状の触媒」には、ビーズ状ないしはペレット状の触媒担体に担持された状態の触媒も含まれる。

【 0 0 5 0 】

【0050】
 なお、触媒をパッキングベッド (Packed Bed) 状に充填する場合には、反応セルの断面積、及び長さを十分に考慮して、ビーズないしペレットのサイズを決定することが重要である。これは反応ガスの吹き抜けによる反応効率の低下を抑制するためである。具体的には、(反応セルの長さ) / (ペレットないしビーズサイズ) の比は10～30以上、(反応セルの直径) / (ペレットないしビーズサイズ) の比は4～20以上であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

【0051】
但し、図5（a）及び図5（b）に示す選択透過膜型反応器70のように、触媒として

薄膜状の触媒 76 を用い、その薄膜状の触媒 76 を、担体 22 のセル 26 を区画・形成する隔壁 24 の表面を被覆するように成膜することによって、触媒 76 を担体 22 に配設してもよい。このような形態は、触媒 76 が総じて選択透過膜 8 と至近に配置されており、生成ガスが選択透過膜 8 に到達するまでの移動距離が短いことに加え、他の触媒が生成ガスが移動する際の物理的な障害となることが少なく、選択透過膜 8 において有効な分離を行うことができる。従って、触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過をより高い効率で実現することが可能となる。

【0052】

図 5 (a) 及び図 5 (b) に示す形態においては、反応セルの隙間サイズ（ガス流れと垂直方向の断面積見当で、例えば円筒の場合には径方向の隙間長さ）及び反応セルの長さを適切に設定することにより、反応ガスの吹き抜けによる反応効率の低下を抑制することができる。

【0053】

反応セルの隙間サイズとしては、反応セルの長さにもよるが、 $25\mu\text{m} \sim 15\text{mm}$ の範囲とすることが好ましい。 $25\mu\text{m}$ 未満の場合には、反応セル内部における圧力損失が大きすぎて反応ガスの流通に支障を来すおそれがある。一方、 15mm を超える場合には、反応ガスの吹き抜けによる反応効率の低下を抑制することができない場合がある。反応セルのガス流れ方向の長さとしては、一般的な反応器と同等の長さである 1cm から 5m の範囲とすることが好ましい。 1cm 未満の場合には、ガスの吹き抜けによる未反応ガスが問題となるおそれがある。一方、 5m を超える場合には、通常の製造技術では膜と基材の製造が難しいために問題となる場合がある。なお、触媒をパッキングベッド (Packed Bed) 状に充填するときは、(反応セルの長さ) / (ペレットないしビーズサイズ) 比、(反応セルの直径) / (ペレットないしビーズサイズ) 比を既述の範囲とする限りにおいて、反応セルの内径について特に制限はないことを付言しておく。

【0054】

また、図 5 (a) 及び図 5 (b) に示す透過膜型反応器 70 は、触媒 76 が担体 22 と一体化しているため、反応器のハンドリングが容易であるという利点を有する。即ち、透過膜型反応器 70 を原料ガス導入機構や生成ガス導出機構等と接続して反応器の設置を行う際に、或いは、触媒 76 を担体 22 に配設する際に、担体 22 が破損する事態を回避することができる。

【0055】

一方、図 2 (a) 及び図 2 (b) に示す選択透過膜型反応器 20 のように、ビーズ状ないしはペレット状の触媒 6 を、担体 22 のセル 26 の内部にパッキングベッド (Packed Bed) 状に充填すると、選択透過膜 8 から比較的遠い位置に充填された触媒上で生成された生成ガスが選択透過膜 8 に到達するまでの移動距離が長く、他の触媒 6 が物理的な障害となるために、選択透過膜 8 において有効な分離を行うことが困難となる場合も想定される。また、ビーズ状ないしはペレット状の触媒 6 を担体 22 のセル 26 の内部に充填する際に、担体 22 が破損する場合がある。

【0056】

薄膜状の触媒を配設する方法としては、例えば、触媒粉末を含むスラリーを用い、ウォッシュコート法等の成膜法により、担体のセルを区画・形成する隔壁の表面を被覆するように薄膜状の触媒を成膜する方法等が挙げられる。なお、この場合において、触媒は、隔壁を構成する多孔体の表面のみならず、多孔体の細孔内部にまで配設されていてもよい。このような配設方法は、担体に担持される触媒量を増加させることができる点において好ましい。但し、多孔体の細孔内部への触媒担持については、細孔の閉塞や狭小化による選択透過膜型反応器としての機能低下を生じない範囲で行うべきことはいうまでもない。

【0057】

(3) 選択透過膜

本発明にいう「選択透過膜」とは、特定の成分に対する選択的透過能を有する薄膜状の部材であり、透過させるべき目的成分によりその種類は異なる。例えば、炭化水素の改質

反応による生成ガスから水素を選択的に分離・回収する場合であれば、水素に対する選択的透過能を有するパラジウム (Pd)、ないしはパラジウム-銀合金をはじめとするパラジウム合金からなる水素透過膜を使用することができる。この他、選択透過膜としては、シリカやジルコニアからなる水素透過膜、ゼオライト膜、或いはナノ膜等を用いることができる。選択透過膜の製膜法については、所定の透過性能を発現させることができる限りにおいて特に制限はないが、例えば、メッキ法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、スパッタリング法、ゾルコート法等の従来公知の各種製膜法を利用することができる。

【0058】

選択透過膜の配設の形態については特に限定されないが、図2(a)及び図2(b)に示すように、薄膜状の選択透過膜8を、担体22のセル26を区画・形成する隔壁24の表面を被覆するように成膜することによって、選択透過膜8を担体22に配設することが好ましい。この際には、担体22のセル26を区画・形成する隔壁24の表面を隙間なく被覆することによって、生成ガスが反応セル40、42から回収セル38側に漏洩する事態を防止する必要がある。

【0059】

(4) 使用方法

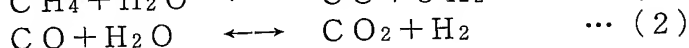
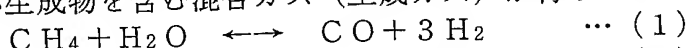
本発明の選択透過膜型反応器の使用方法について、図2(a)及び図2(b)に示す選択透過膜型反応器20を用いて、メタンの改質による水素の生成、及び分離・回収を行う場合の例により説明する。この場合、選択透過膜型反応器20としては、触媒6としてメタンの改質反応を促進するニッケル系の改質触媒が、選択透過膜8として水素に対する選択的透過能を有するパラジウム-銀合金からなる水素透過膜が配設されたものを用いればよい。

【0060】

まず、300~1000℃程度の高圧条件下で、反応セル40のガス導入口40a、及び反応セル42の図示されないガス導入口からメタン、及び水蒸気等の原料ガスG₁を導入する。この選択透過膜型反応器10は、回収セル38の一方の端部がアルミナ緻密体からなる塞栓34によって閉塞されており、原料ガスG₁が回収セル38に混入することなく、反応セル40、42にのみ導入される。

【0061】

反応セル40、42に導入された原料ガスG₁は触媒6に接触し、下記式(1)に示す改質反応、及び下記式(2)に示すシフト反応が促進される。これにより、原料ガスG₁中のメタンが水素、一酸化炭素、又は二酸化炭素等の反応生成物に分解され、これらの反応生成物を含む混合ガス(生成ガス)が得られる。



【0062】

この生成ガスのうち水素は、多孔体からなる隔壁24、及び選択透過膜8を透過し、回収セル38内部に浸入するため、回収セル38のガス回収口38bから透過ガスG₂として分離・回収される。一方、その他の成分(反応生成物である一酸化炭素や二酸化炭素の他、未反応の原料ガス等)については選択的透過膜8を透過することができないため、反応セル38の内部をそのまま通過して、反応セル40のガス回収口40b、及び反応セル42の図示されないガス導入口から非透過ガスG₃として回収される。このような機構により、透過ガスG₂と非透過ガスG₃とを分離して別個に回収することができ、改質反応の反応生成物のうち目的成分(ここでは水素)のみを選択的に分離・回収することが可能となる。

【0063】

なお、本発明の選択透過膜型反応器は、回収セル側の目的成分の分圧を下げた状態で使用することが好ましい。具体的には、回収セル側に水蒸気等のスweepガスを流したり、真空ポンプにより回収セル側を反応セル側に比して低圧とする方法等が挙げられる。この

ような使用方法は、反応セル側と回収セル側との分圧差を大きくすることができ、目的成分が選択透過膜を透過する際の透過性を向上させることができるため好ましい。

【0064】

本発明の選択透過膜型反応器の用途としては、選択透過膜として水素透過膜を用いた、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収が代表的ではあるが、これに限定されるものではない。例えば、シリカーアルミナ系の異性化触媒とp-キシレンに対する選択的透過性を有するゼオライト膜とを組み合わせた、p-キシレンの異性化、及び分離・回収、貴金属系の脱水素触媒と水素透過膜とを組み合わせた、シクロヘキサンやデカリンの脱水素反応、貴金属系の水素添加触媒と水素透過膜とを組み合わせた、トルエン、ベンゼン、1-ブテン等の水素添加反応等、様々な反応に利用することが可能である。

【実施例】

【0065】

以下、本発明の選択透過膜型反応器につき実施例を用いて具体的に説明するが、本発明の選択透過膜型反応器はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0066】

(実施例1)

図2(a)及び図2(b)に示すような、触媒6と、選択透過膜8と、担体22とを備えた選択透過膜型反応器20を作製した。

【0067】

担体22としては、多孔体からなる隔壁24によって区画・形成された、2以上のガス流路(セル26)を有する筒状体を用いた。具体的には、全体形状が、端面が6cm×6cmの正方形、高さが30cmの筒状体(直方体)であり、その中心軸を含むように配置された一つの中心セル28(セル形状:4cm×4cmの正形状)と、中心セル28の外周側に、中心セル28と相互に隣接するように配置された八つの外周セル30(セル形状:4cm×0.4cmの長形状)、32(セル形状:0.4cm×0.4cmの正形状)とを有する構造のものを用いた。

【0068】

担体22は、平均細孔径5 μ m、気孔率38%のアルミナ多孔体から構成された基材と、基材の中心セルの内周面を構成する隔壁の表面にのみ形成された、中間層(平均細孔径0.5 μ m、気孔率41%のアルミナ多孔体)、及び表面層(平均細孔径0.1 μ m、気孔率33%のアルミナ多孔体)からなる複層膜とからなるものである。この担体22の隔壁厚さは基材、中間層、及び表面層の合計で3mmであった。

【0069】

担体22は、アルミナ坯土を押出成形して成形体を得、この成形体を乾燥し焼成して基材を得た後、この基材にアルミナスラリーを成膜して成膜体を得、この成膜体を乾燥し焼成する操作を二回繰り返して、中間層、及び表面層からなる複層膜を形成した。

【0070】

担体22の九つのセル26のうち、外周セル30、32には触媒6を、中心セル28には選択透過膜8を各々個別的に配設した。即ち、外周セル30、32を触媒6が配設された反応セル40、42とし、中心セル28を選択透過膜8が配設された回収セル38とした。そして、回収セル38については、反応セル40のガス導入口40aと同じ側の端部をアルミナ緻密体からなる塞栓34によって閉塞する構造とした。

【0071】

触媒6としては、外径0.5mm程度のペレット状に成形したニッケル系触媒を用いた。この触媒6を、担体22の外周セル30、32の内部にパッキングベッド(Packed Bed)状に充填することによって、触媒6を担体22に配設した。

【0072】

選択透過膜8としては、パラジウム-銀合金からなる、平均膜厚3 μ mの薄膜状の水素透過膜を用いた。この選択透過膜8を、担体22の中心セル28を区画・形成する隔壁24の表面(具体的には、既述の複層膜の表面層の表面)を被覆するように成膜することに

よって、選択透過膜 8 を担体 22 に配設した。水素透過性能を考慮して、パラジウム-銀合金の組成はパラジウム 80 質量%、銀 20 質量%とし、成膜法としては、金属メッキを採用した。

【0073】

(実施例 2)

図 3 (a) 及び図 3 (b) に示すような、触媒 6 と、選択透過膜 8 と、担体 52 とを備えた選択透過膜型反応器 50 を作製した。

【0074】

担体 52 としては、多孔体からなる隔壁 24 によって区画・形成された、2 以上のガス流路 (セル 26) を有する筒状体を用いた。具体的には、全体形状が、端面が直径 7 cm の円形、高さが 30 cm の筒状体 (円筒体) であり、その中心軸を含むように配置された一つの中心セル 28 (セル形状: 直径 3 cm の円形状) と、中心セル 28 の外周側に、中心セル 28 と相互に隣接するように配置された四つの外周セル 30 (セル形状: 幅 1 cm、90°ごとに 4 分割された扇形状) とを有する構造のものをを用いた。

【0075】

担体 52 は、平均細孔径 2 μ m、気孔率 45% のアルミナ多孔体から構成された基材と、基材の中心セルの内周面を構成する隔壁の表面にのみ形成された、中間層 (平均細孔径 0.7 μ m、気孔率 37% のアルミナ多孔体)、及び表面層 (平均細孔径 0.06 μ m、気孔率 41% のアルミナ多孔体) からなる複層膜とからなるものである。この担体 52 の隔壁厚さは 5 mm であった。この担体 52 は、実施例 1 で用いた担体と同様の方法にて作製した。

【0076】

担体 52 の五つのセル 26 のうち、外周セル 30 には触媒 6 を、中心セル 28 には選択透過膜 8 を各々個別的に配設した。即ち、外周セル 30 を触媒 6 が配設された反応セル 40 とし、中心セル 28 を選択透過膜 8 が配設された回収セル 38 とした。そして、回収セル 38 については、反応セル 40 のガス導入口 40a と同じ側の端部をアルミナ緻密体からなる塞栓 34 によって閉塞する構造とした。

【0077】

触媒 6 としては、外径 1.3 mm 程度のペレット状に成形したニッケル系の改質触媒を用いた。この触媒 6 を、担体 52 の外周セル 30 の内部にパックドベッド (Packed Bed) 状に充填することによって、触媒 6 を担体 52 に配設した。

【0078】

選択透過膜 8 としては、パラジウム-銀合金からなる、平均膜厚 2.2 μ m の薄膜状の水素透過膜を用いた。この選択透過膜 8 を、担体 52 の中心セル 28 を区画・形成する隔壁 24 の表面 (具体的には、既述の複層膜の表面層の表面) を被覆するように成膜することによって、選択透過膜 8 を担体 52 に配設した。水素透過性能を考慮して、パラジウム-銀合金の組成はパラジウム 70 質量%、銀 30 質量%とし、成膜法としては、金属メッキを採用した。

【0079】

(実施例 3)

図 5 (a) 及び図 5 (b) に示すような、薄膜状の触媒 76 と、選択透過膜 8 と、担体 22 とを備えた選択透過膜型反応器 70 を作製した。

【0080】

担体 22 としては、実施例 1 で用いた担体と同様の構造のものを、実施例 1 で用いた担体と同様の方法により作製したものをを用いた。

【0081】

担体 22 の九つのセル 26 のうち、外周セル 30、32 には触媒 76 を、中心セル 28 には選択透過膜 8 を各々個別的に配設した。即ち、外周セル 30、32 を触媒 76 が配設された反応セル 40、42 とし、中心セル 28 を選択透過膜 8 が配設された回収セル 38 とした。但し、実施例 1 の選択透過膜型反応器 20 とは異なり、回収セル 38 の端部をア

ルミナ緻密体からなる塞栓 34 によって閉塞する構造とはせず、回収セル 38 にスリープガス G₄を導入し得る構造とした。

【0082】

触媒 76 としては、ルテニウム系の改質触媒を用いた。この触媒の粉末を含むスラリーを用い、ウォッシュコート法により、担体 22 の外周セル 30, 32 を区画・形成する隔壁 24 の表面を被覆するように薄膜状の触媒を成膜することによって、触媒 76 を担体 22 に配設した。選択透過膜 8 としては、実施例 1 で用いた選択透過膜と同様の構造のものを用い、実施例 1 で用いた選択透過膜と同様の方法により担体 22 に配設した。

【0083】

(比較例 1)

図 1 に示すような、触媒 6 と、選択透過膜 8 と、反応管 2 と、分離管 4 とを備えた選択透過膜型反応器 10 を作製した。

【0084】

反応管 2 としては、300~1000℃の高温に耐え得る耐熱性を有する、厚さ 5 mm のステンレス鋼 (SUS) からなる、内径 4 cm、外径 5 cm、高さ 40 cm の円筒状のものを用いた。分離管 4 としては、最表面層の平均細孔径 0.07 μm、気孔率 41% のアルミナ多孔体 (中間層平均細孔径 0.7 μm、気孔率 39%) (基材平均細孔径 2.5 μm、気孔率 45%) からなる、内径 0.8 cm、外径 1 cm、高さ 20 cm の有底筒状のものを用いた。この分離管 4 を反応管 2 の内部に配置することによって、全体として二重管構造を呈するように構成した。

【0085】

そして、反応管 2 と分離管 4 との間隙部には触媒 6 を、分離管 4 の外表面には選択透過膜 8 を配設した。

【0086】

触媒 6 としては、外径 2 mm 程度のペレット状に成形したニッケル系触媒を用いた。この触媒 6 を、反応管 2 と分離管 4 との間隙部にパacked ベッド (Packed Bed) 状に充填することによって、触媒 6 を配設した。

【0087】

選択透過膜 8 としては、パラジウム-銀合金からなる、平均膜厚 3 μm の薄膜状の水素透過膜を用いた。この選択透過膜 8 を、分離管 4 の外表面を被覆するように成膜することによって、選択透過膜 8 を分離管 4 に配設した。水素透過性能を考慮して、パラジウム-銀合金の組成はパラジウム 80 質量%、銀 20 質量%とし、成膜法としては、金属メッキを採用した。

【0088】

(評価)

実施例 1~3、及び比較例 1 の選択透過膜型反応器については、ステンレス鋼 (SUS) によって構成されたハウジングに装填した状態で評価を行った。このハウジングは、その内部に気密的に隔離された透過ガス流路と非透過ガス流路が形成されており、選択透過膜型反応器において得られる透過ガスと非透過ガスとを分離して別個に回収し得るように構成されている。

【0089】

評価は、図 6 に示すような、原料ガスであるメタン、ブタン等の炭化水素、或いはメタノール等の含酸素炭化水素、水、二酸化炭素、酸素を供給する原料ガス供給源 82a~82d、ニッケル系触媒還元用の水素を供給する水素供給源 82e、水を気化して水蒸気とするための気化器 84、選択透過膜型反応器 86、選択透過膜型反応器 86 を加熱するためのヒータ 88、水等の液体成分を捕集するための液体トラップ 90、ガス量を測定するための流量計 92a, 92b、ガス成分を定量するためのガスクロマトグラフ 94a, 94b を備えた評価装置 80 を用い、以下の方法により評価した。

【0090】

まず、水素の供給装置 82e から水素を供給して、400℃程度の高温下で、酸化され

たニッケル系触媒の還元処理を行った。この後、原料ガス供給源 82a～82d から供給された、炭化水素、或いは含酸素炭化水素、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の原料ガスを所定の比率で混合した後、選択透過膜型反応器 86 に導入し、触媒にて改質反応、シフト反応を進行させた。この際、実施例 3 の選択透過膜型反応器については、回収セル 38 のガス導入口 38a から、スリーブガス供給ライン 100 を経由させて、回収セル 38 にスリーブガス G_4 を導入させながら反応を行った。

【0091】

この反応で生成した水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気等や未反応成分のうち、目的成分である水素のみを透過ガスとして選択透過膜（水素透過膜）を透過させ、透過ガス回収ライン 96 から流量計 92a を経由させて、ガスクロマトグラフ 94a に供給し、ガス成分の定量分析を行った。一方、その他の成分からなる非透過ガスは、非透過ガス回収ライン 98 に送り、液体トラップ 90 にて水等の液体成分を除去した後、流量計 92b を経由させて、ガスクロマトグラフ 94b に供給し、ガス成分の定量分析を行った。

【0092】

この評価装置 80 により、各種反応条件にて、炭化水素の水蒸気改質反応を行い、水素の生成、及び分離・回収を実施した。反応条件は、反応温度を 550℃、スチーム／カーボン比（水のモル数と炭素のモル数（例えばメタンの場合には 1、ブタンの場合には 4 と考える）の比）を 3、反応セル内圧力を 506 kPa（5 気圧）、回収セル側水素分圧を 10 kPa（0.1 気圧）とした。「水素回収率」は下記式（1）により、「水素製造効率」は下記式（2）により算出した。その結果を表 1 に示す。

$$R_c = 100 \times Q_p / (Q_p + Q_r \times C_H) \quad \dots (1)$$

（但し、 R_c ：水素回収率（%）、 Q_p ：回収セル側出口ガス流量（単位：例えば L/分）、 Q_r ：反応セル側出口ガス流量（単位：例えば L/分）、 C_H ：反応セル出口ガス中の水素ガスのモル分率（単位：無次元））

$$R_p = (C_m \times R_c) \div 100 \quad \dots (2)$$

（但し、 R_p ：水素製造効率（%）、 C_m ：メタン転化率（%）、 R_c ：水素回収率（%））

【0093】

【表 1】

| | 水素回収率 (%) | メタン転化率 (%) | 水素製造効率 (%) |
|-------|--------------|---------------|---------------|
| 実施例 1 | 61 | 71 | 43 |
| 実施例 2 | 62 | 73 | 45 |
| 実施例 3 | 59 | 70 | 41 |
| 比較例 1 | 58 | 68 | 39 |

【0094】

表 1 に示すように、実施例 1～3 の選択透過膜型反応器を用いた場合には、比較例 1 の選択透過膜型反応器を用いた場合より、総じて水素製造効率が 2～6 ポイント上昇した。この結果から、実施例 1～3 の選択透過膜型反応器は、比較例 1 の選択透過膜型反応器と比較して、目的成分である水素の生成、及び分離・回収を高い効率で実現することができたものと考えられた。

【0095】

更に、実施例 1～3 の選択透過膜型反応器と、比較例 1 の選択透過膜型反応器を 100 時間連続運転した後の選択透過膜の表面を走査型電子顕微鏡により観察した。その結果、実施例 1～3 の選択透過膜型反応器においては、選択透過膜の表面にニッケル系触媒やルテニウム系触媒の粉末は全く付着していなかった。一方、比較例 1 の選択透過膜型反応器

においては、摩耗等により発生したニッケル系触媒の粉末が選択透過膜の表面に無数に付着しており、この触媒粉末と選択透過膜との反応によって、選択透過膜が劣化していることが認められた。

【0096】

この結果から、実施例 1～3 の選択透過膜型反応器は、選択透過膜の表面への触媒粉末の付着がなく、選択透過膜の劣化が抑制されたことによって、目的成分である水素の生成、及び分離・回収を高い効率で実現することができたものと推定された。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の選択透過膜型反応器は、触媒による反応促進と、選択透過膜による特定成分の選択的透過を同時に行うような場合に好適に用いることができる。具体的には、エクストラクター型反応器のような、触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた反応生成物の分離・回収とを同時に行う反応器にあっては、炭化水素の改質による水素の生成、及び分離・回収等、ディストリビューター型反応器のような、触媒を用いた化学反応と、選択透過膜を用いた特定成分の濃度調整による副反応の抑制とを同時に行う反応器にあっては、炭化水素の酸化反応等、コンタクター型反応器のような、選択透過膜自体を触媒として用い、化学反応を行う反応器にあっては、反応に有効な活性種の反応場への供給、反応物の反応場への拡散の制御等、様々な用途で用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図 1】従来の選択透過膜型反応器の一の実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の選択透過膜型反応器の一の実施形態を示す概略説明図であり、図 2 (a) は上面図、図 2 (b) は図 2 (a) の A-A' 断面図である。

【図 3】本発明の選択透過膜型反応器の別の実施形態を示す概略説明図であり、図 3 (a) は上面図、図 3 (b) は図 3 (a) の A-A' 断面図である。

【図 4】本発明の選択透過膜型反応器において、担体を多数集積し一体化したスタック構造とした場合の例を示す概略説明図である。

【図 5】本発明の選択透過膜型反応器の更に別の実施形態を示す概略説明図であり、図 5 (a) は上面図、図 5 (b) は図 5 (a) の A-A' 断面図である。

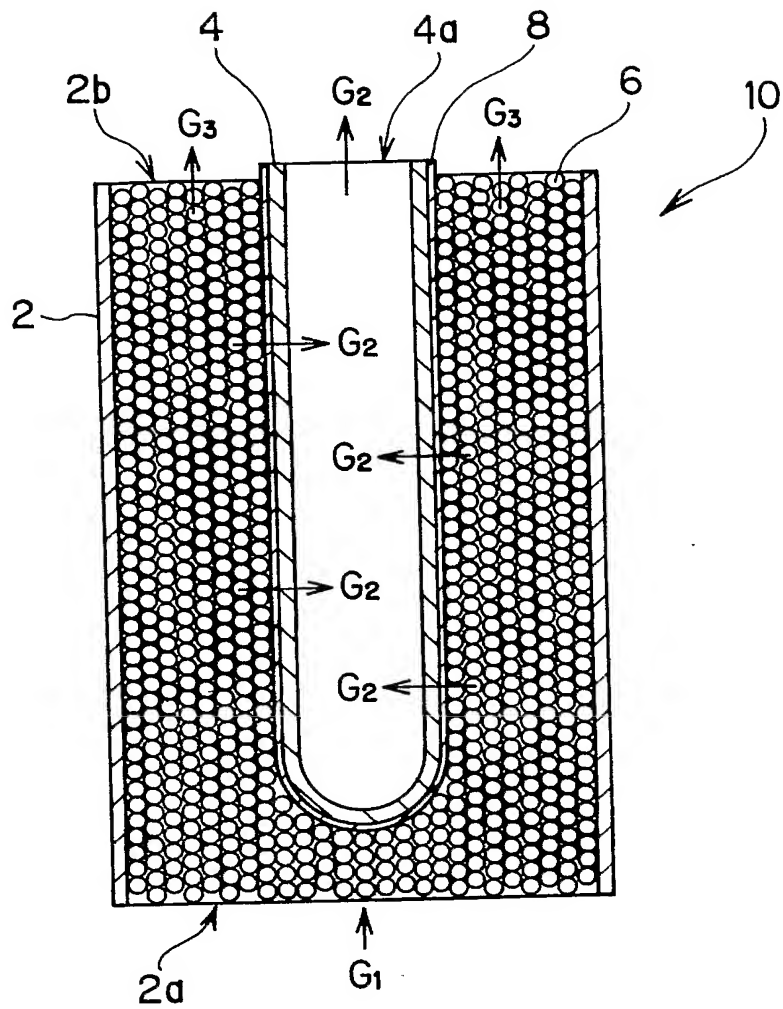
【図 6】実施例において用いた評価装置の構成を示すブロック図である。

【符号の説明】

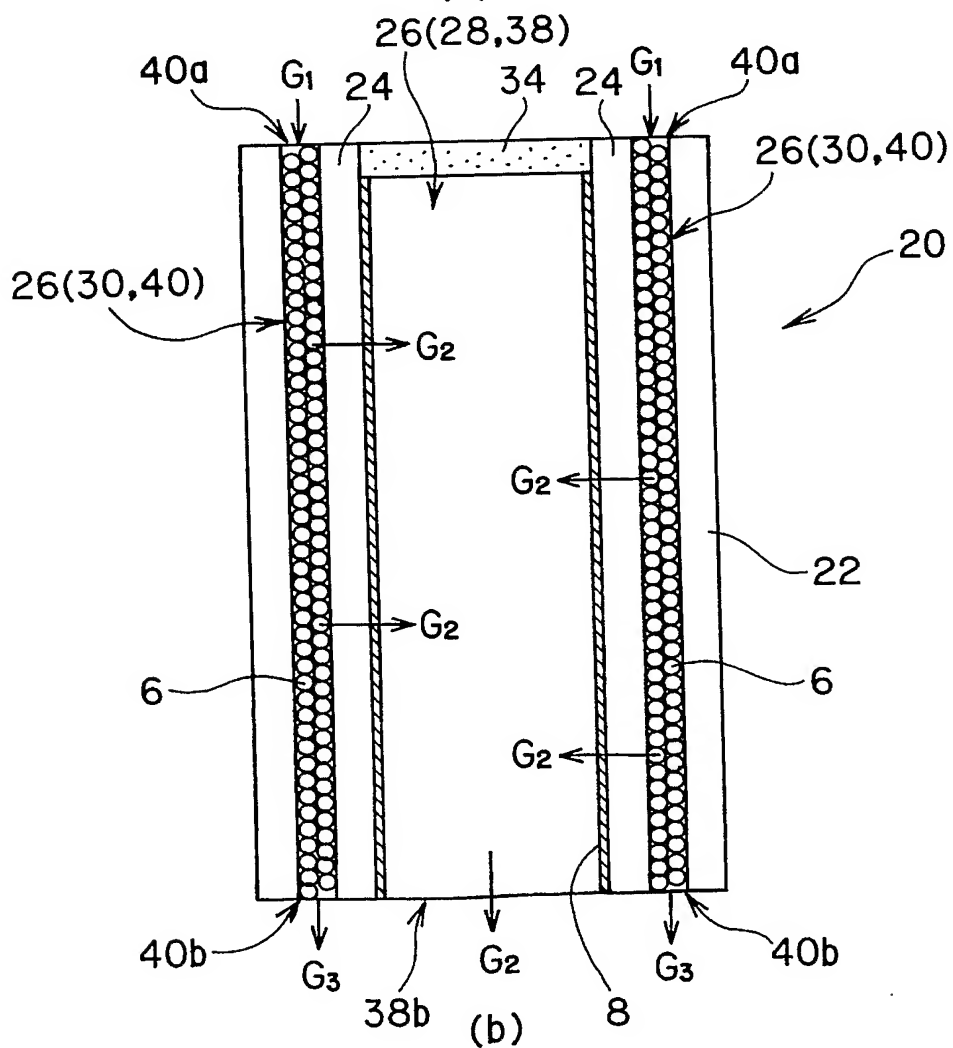
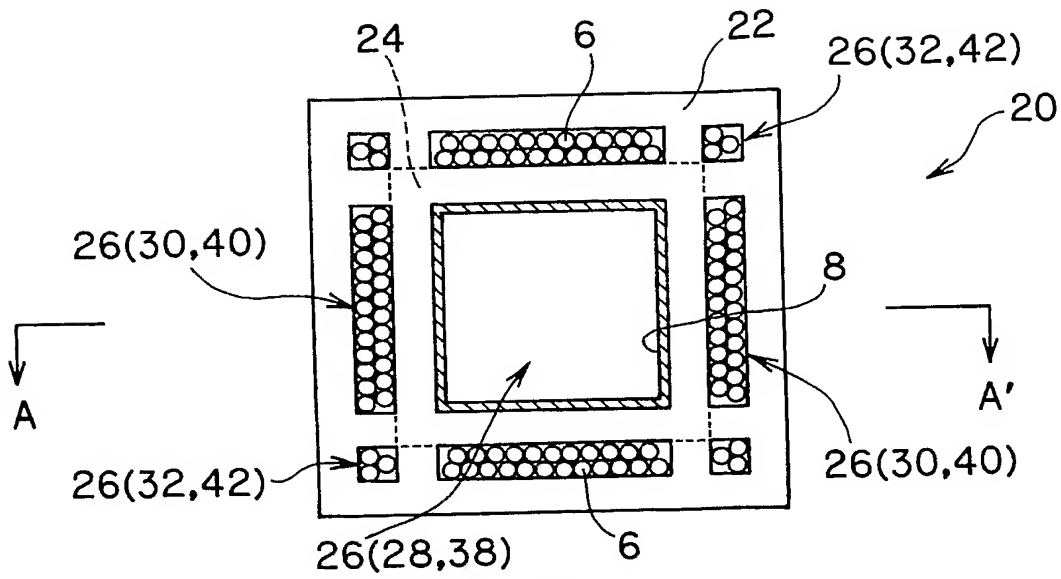
【0099】

2…反応管、2 a…ガス導入口、2 b…ガス回収口、4…分離管、4 a…端部開口、6…触媒、8…選択透過膜、10…選択透過膜型反応器、20, 50, 70…選択透過膜型反応器、22, 52…担体、24…隔壁、26…セル、28…中心セル、30, 32…外周セル、34…塞栓、38…回収セル、40, 42…反応セル、40 a…ガス導入口、40 b, 42 b…ガス回収口、60…反応器複合体、76…触媒、80…評価装置、82 a, 82 b, 82 c, 82 d…原料ガス供給源、82 e…水素供給源、84…気化器、86…選択透過膜型反応器、88…ヒータ、90…液体トラップ、92 a, 92 b…流量計、94 a, 94 b…ガスクロマトグラフ、96…透過ガス回収ライン、98…非透過ガス回収ライン、100…スweepガス供給ライン、G₁…原料ガス、G₂…透過ガス、G₃…非透過ガス、G₄…スweepガス。

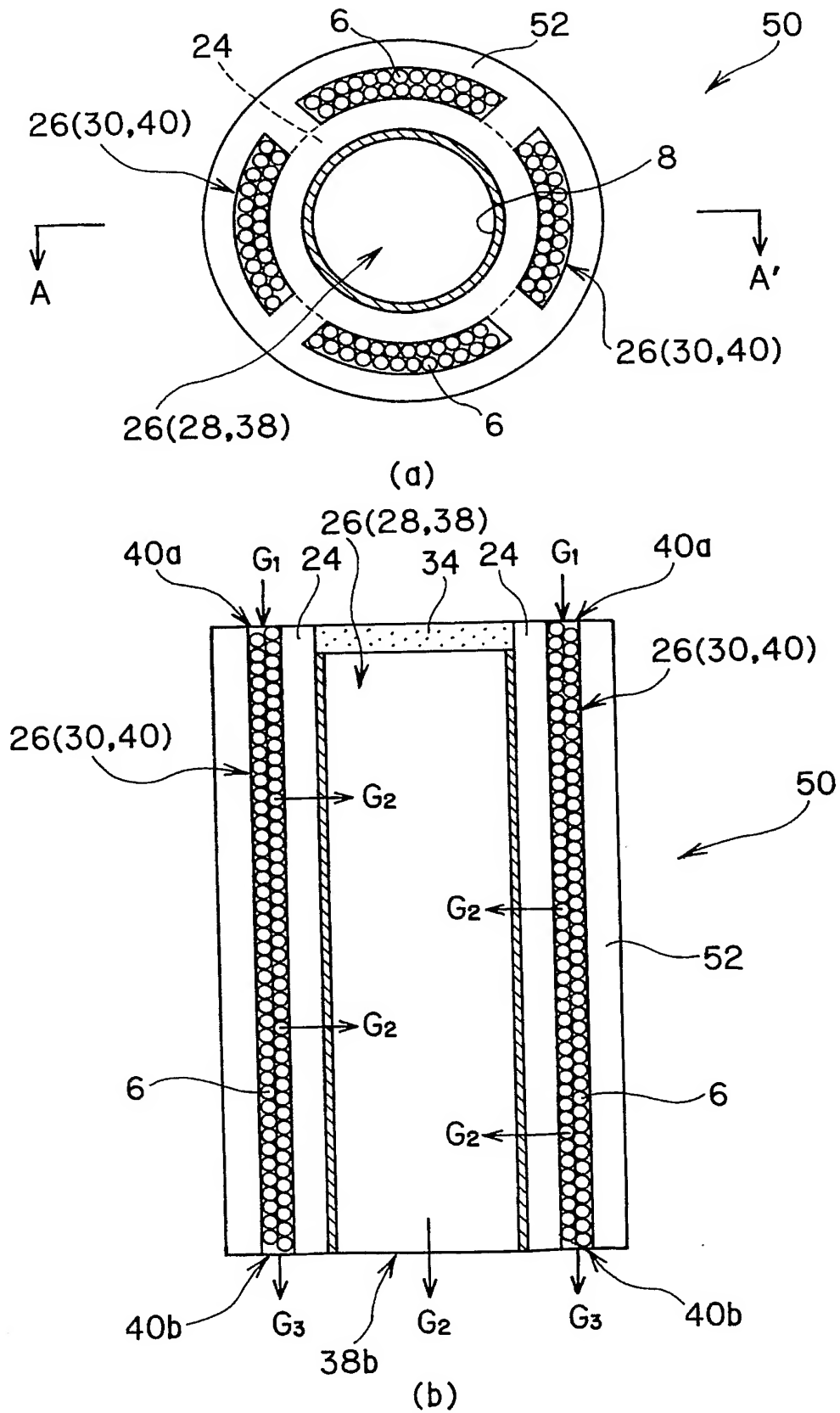
【書類名】 図面
【図 1】



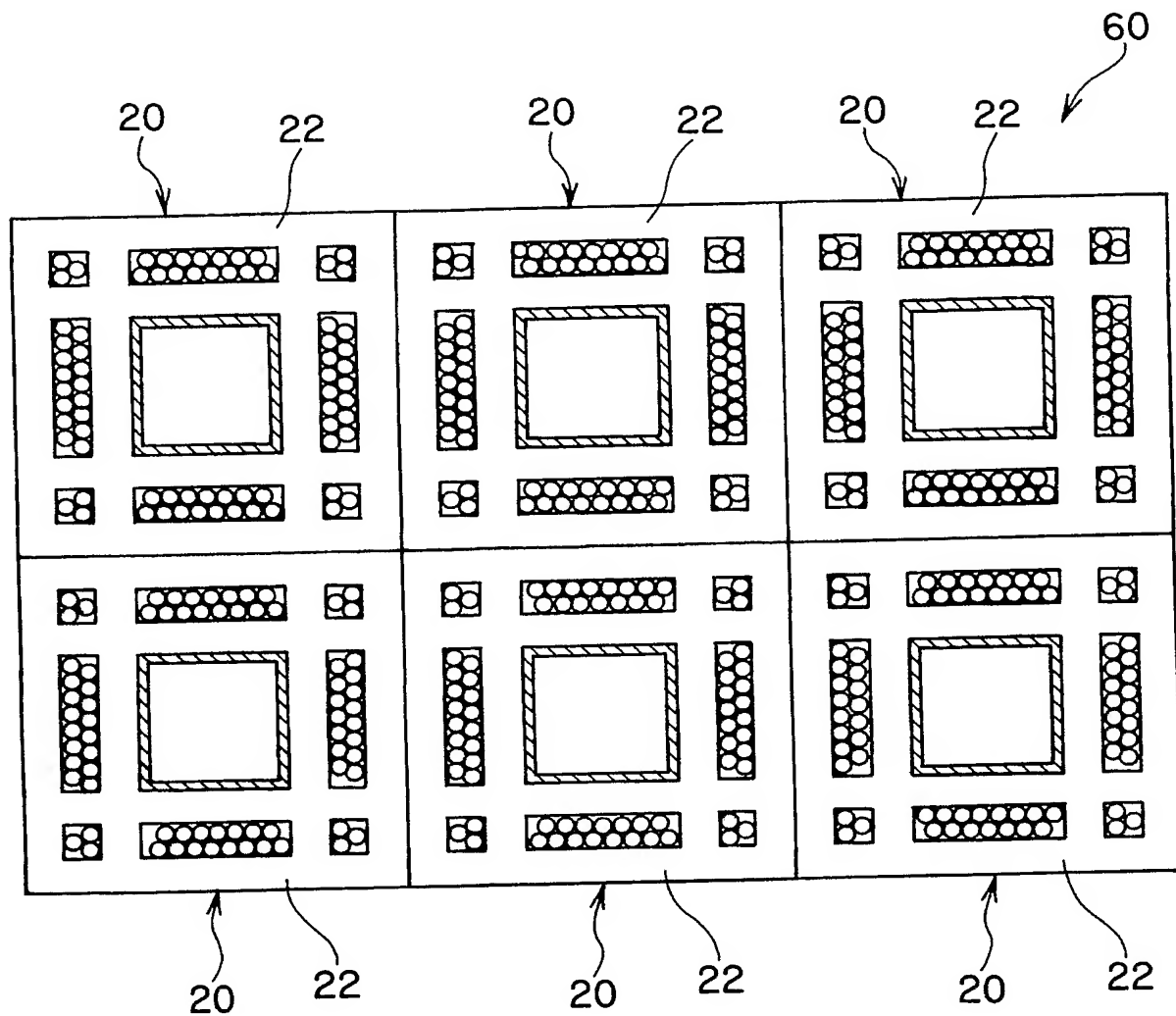
【図 2】



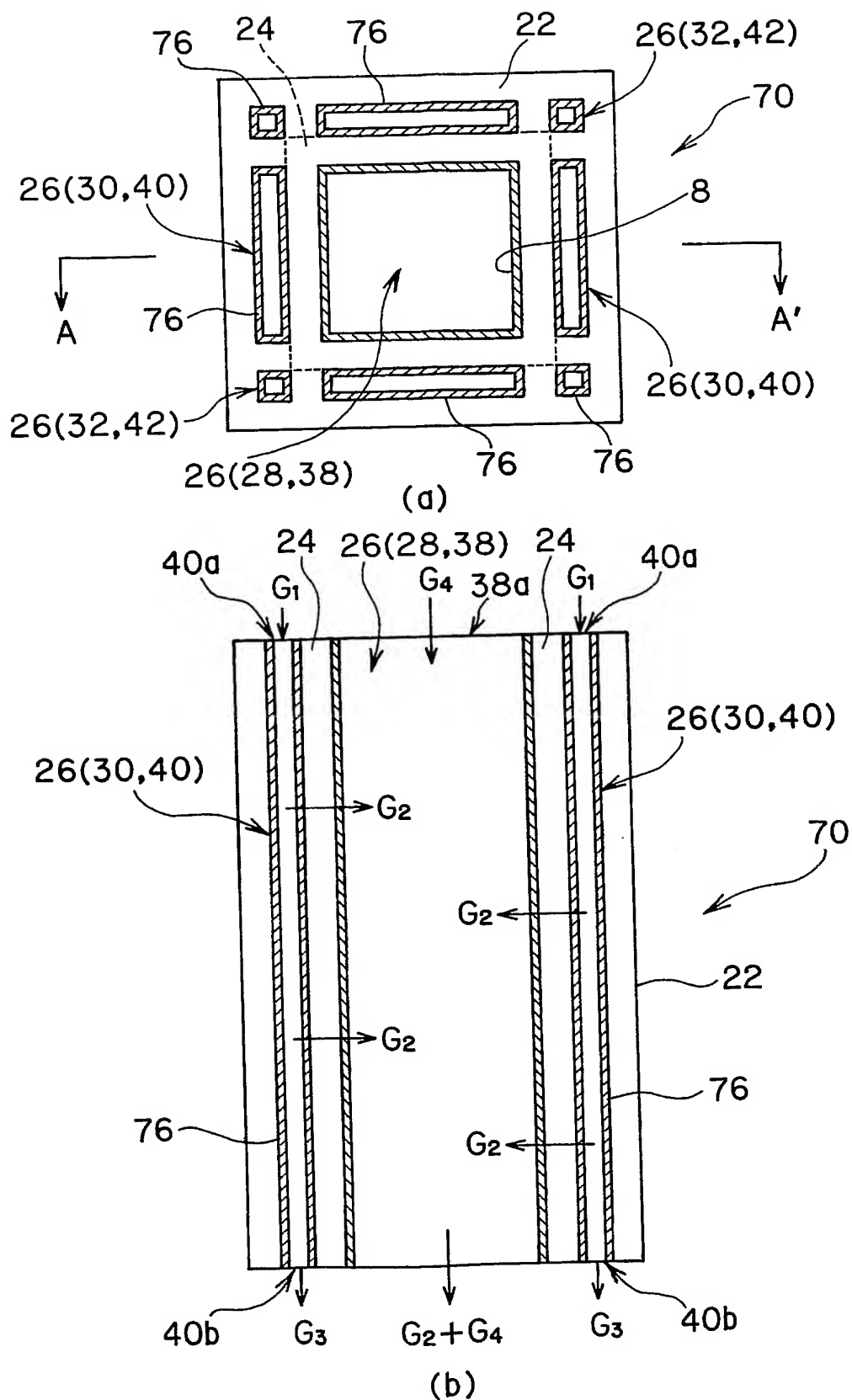
【図 3】



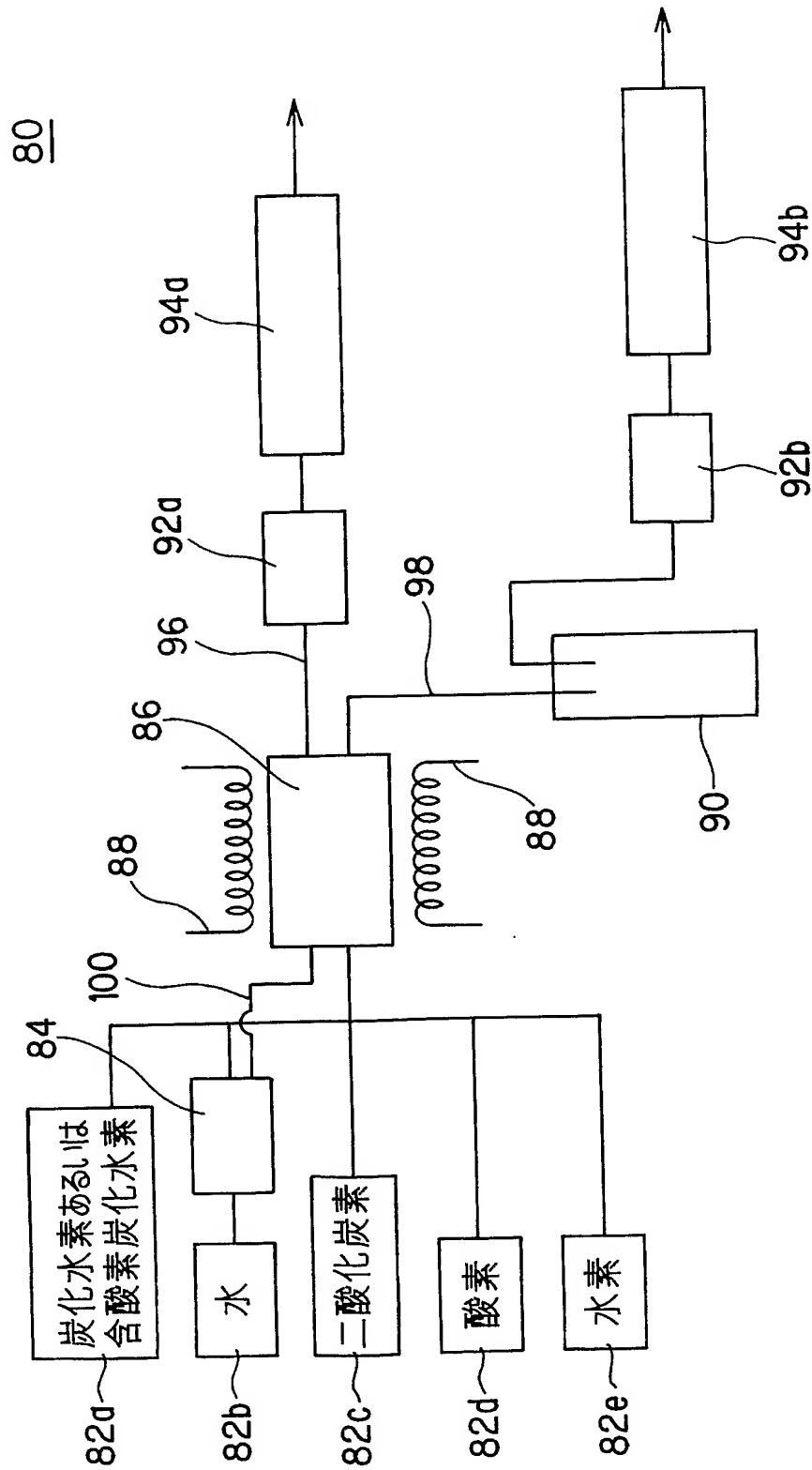
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒による反応、及び選択透過膜による特定成分の選択的透過を十分に満足し得る高い効率で実現することが可能である選択透過膜型反応器を提供する。

【解決手段】 化学反応を促進させるための触媒 6 と、特定の成分に対する選択的透過能を有する選択透過膜 8 と、触媒 6 及び選択透過膜 8 を配設するための担体 22 を備え、その担体 22 は、多孔体からなる隔壁 24 によって区画・形成された、2 以上のガス流路（セル 26）を有する筒状体であり、担体 22 の 2 以上のセル 26 のうち、一部のセルには触媒 6 が、残部のセルには選択透過膜 8 が各々個別的に配設され、触媒 6 が配設されたセル（反応セル 40, 42）と、選択透過膜 8 が配設されたセル（回収セル 38）とが相互に隣接するように配置された選択透過膜型反応器 20。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 0 1 7 5 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社